

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



特許願(3)

昭和46年7月27日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

セイセイホウホウ
2,4-ジメチルナフタレンの精製方法

2. 発明者

山口県岩国市福町1丁目6の8
クラサキ・カ・ノリ
(はか5名)

3. 特許出願人
大阪市北区梅田1番地
(300) 帝人株式会社
代表者 大屋晋三

4. 代理人
東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(飯野ビル)

帝人株式会社
(6572) 代理士 仲 熊 弘
通路北 (500) 4451 高山 駿

5. 附属書類の目録

(1) 明細書 1通
(2) 委任状 1通



②特願昭46-56267 ⑪特開昭48-22449

⑬公開昭48.(1973) 3.22 (全5頁)
審査請求 無

⑯日本国特許庁

公開特許公報

庁内整理番号

7169 44

⑯日本分類

16 D411

発明より2,4-ジメチルナフタレンを分離精製する方法に関する。

従来、2,4-ジメチルナフタレンを酸化して得られる2,6-ナフタレンジカルボン酸とエチレンジアミールとより得られるボリエスチルは、繊維、フィルム等の成形品として極めて優れた性質を有するものである事が良く知られており、その原料である2,4-ジメチルナフタレンを効率良く得る方法を見出す事は極めて重要である。

2,4-ジメチルナフタレンを得る方法としては、従来は石油から採取していたが、採取物中に2,4-ジメチルナフタレンと共に必ず結晶性の2,7-ジメチルナフタレンが含まれて来るので2,4-ジメチルナフタレンを高純度で分離する事は困難であった。その為、例えばジメチルナフタレンを水溶してその水溶液加物を凍結分離後、脱水して2,4-ジメチルナフタレンを得るという複雑な方法をとらなければならず、その上純度の高い目的物を収量良く得事が出来ない。

に、5ミルモル以上の2,7-ジメチルナフタレン

明細書

1. 発明の名称

2,4-ジメチルナフタレンの精製方法

2. 特許請求の範囲

2,4-ジメチルナフタレン	25~80ミルモル
2,6-ジメチルナフタレン	55~75ミルモル
2,5-ジメチルナフタレン	0~25ミルモル
2,7-ジメチルナフタレン	0~5ミルモル
他のボリメチルナフタレン	0~20ミルモル

及び/又はセノメチルナフタレンを含有する混合ナフタレン類の均一な液状混合物を10~70℃として2,4-ジメチルナフタレンを主成分とする結晶成分を析出分離した後、該結晶成分を脱水剤5~10の脂肪族化水素及び/又は酸性族炭化水素で処理することを特徴とする2,4-ジメチルナフタレンの精製方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は2,4-ジメチルナフタレンの精製方法に関する。更に詳しくはジメチルナフタレン

ンが混入した 26-ジメチルナフタレンを融化して、26-ナフタレンジカルボン酸を製造した場合、26-異性体の純度向上は極めて困難となり、しかもこの酸の混合物から得られたポリエスチルの繊維及びフィルムは、前記 26-異性体のみから得られた繊維及びフィルムに比べその物性に熱的性質を著しく損失。

本発明者は、出来易風り 27-ジメチルナフタレンが 26-ジメチルナフタレンに混入しないジメチルナフタレンを得る方法について検討した、結果 26-ジメチルナフタレンを通常に食むジアルキルナフタレン類から 26-ジメチルナフタレンを分離する工程に改良を加え、分離温度と溶剤処理とを組合わせることにより能率よく、高純度 26-ジメチルナフタレンを得る方法を見出した。

即ち、本発明は

26-ジメチルナフタレン	86~89セル%
1,6-ジメチルナフタレン	35~75セル%
18-ジメチルナフタレン	0~28セル%
27-ジメチルナフタレン	0~6セル%

- 5 -

らジメチルナフタレンが混入し、以後の精製工程で充分精製することが困難となる。

本発明方法において用いる前記組成の混合ナフタレン類は、例えば 18-ジメチルナフタレン、16-ジメチルナフタレン及び 26 セル%以下の 26-ジメチルナフタレンより成る群から選ばれた 1 種又はそれ以上を異性化させることにより得られるが、前記他の方法によつて得られたものでも前記組成を有するものであれば良い。

本発明方法において、混合ナフタレン類より 26-ジメチルナフタレンを分離する温度は -10 ~ -70°C であり、とくに次のような温度範囲で分離する方法が好ましい。

(1) 混合ナフタレン類を 0 ~ 25°C に冷却して貯蔵する方法、(2) 混合ナフタレン類を 2 度階以上で、0 ~ 70°C の温度の範囲で、はじめは高溫で次はより低温で、前段階で得た貯蔵より 26-ジメチルナフタレンを主たる成分とする粗品を分離する方法、(3) 混合ナフタレン類にたとえば本発明方法で 26-ジメチルを主たる成分とする

他のポリメチルナフタレン
及び/又はモノメチルナフタレン } 0~28セル%
を含有する混合ナフタレン類の第一な酸軟弱酸物を -10 ~ -70°C として 26-ジメチルナフタレンを主成分とする粗品成分を析出したした後、該粗品成分を炭素数 5 ~ 18 の脂肪族炭化水素及び/又は脂肪族炭化水素で処理することを特徴とする 26-ジメチルナフタレンの精製方法である。

本発明方法において用いる混合ナフタレン類は、前記組成を有するものでなければならぬが、特に 26-ジメチルナフタレン、16-ジメチルナフタレン、18-ジメチルナフタレン、27-ジメチルナフタレン等以外の他の、ポリメチルナフタレン及び/又はモノアルキルナフタレンの量は 0 ~ 10 セル%であることが好ましい。

前記混合ナフタレン中の 18-ジメチルナフタレン、27-ジメチルナフタレンが共 4~25 セル%、8 セル%より多い場合には、本発明方法を適用しても 26-ジメチルナフタレン中にこれ

- 4 -

を分離したが故に加えてスラリー温度を調節しながら -10°C 以上好ましくは 0 ~ 25°C で 26-ジメチルナフタレンを主たる粗品を分離する方法、(4) 混合ナフタレン類に本発明方法のゆきじめの段階で得られる 26-ジメチルナフタレンを主たる成分とする粗品に、炭素数 5 ~ 18 の脂肪族炭化水素及び/又は脂肪族炭化水素で精製を行つて得られる 26-ジメチルナフタレンの比較的少ない混合ナフタレン類を加えて 0 ~ 25°C で、26-ジメチルナフタレンを主たる成分とする粗品を分離する方法。

以上のような方法で分離して得られる 26-ジメチルナフタレンを主たる成分とする粗品は、一般に次のような組成、即ち

26-ジメチルナフタレン	70 セル%以上
16-ジメチルナフタレン	20 セル%以下
18-ジメチルナフタレン	20 セル%以下
27-ジメチルナフタレン	1 セル%以下
他のポリメチルナフタレン 及び/又はモノアルキルナフタレン	5 セル%以下

- 5 -

- 398 -

- 6 -

を有しており、かかる結晶は次に炭素数5～10の脂肪族炭化水素及び/又は脂環族炭化水素で処理される。

また、前記結晶を分離したときに得られる残渣は、一般に次のような組成、即ち

26-ジメチルナフタレン 0～18セント

16-ジメチルナフタレン 50～95セント

15-ジメチルナフタレン 0～30セント

27-ジメチルナフタレン 0～5セント

他のボリメチルナフタレン

1 20セント以上
及び/又はモノアルキルナフタレン

を有しており、このようを残渣は26-ジメチルナフタレン含量が少なく、異性化反応の原料として用いるのに適したものである。なお異性化反応の原料として用いる際に、前記ボリメチルナフタレン及び/又はモノアルキルナフタレンは蒸留によって除き、その含量を20セント以下としておくことが好ましい。

本発明方法において使用する炭素数5～10の脂肪族炭化水素としては例えばヨーベンタン

- 7 -

タルナフタレン不純物(27-ジメチルナフタレン、15-ジメチルナフタレン等)の混入が少なくて、効果が大である。更にこれら(1)、(2)の方法を組合せて用いる事も効果がある。分離-(1)洗浄-1回再結晶の如き方法をとる事が出来る。これらの処理は1回で充分であるが2回以上行つてもよい。

再結晶の際の加熱温度は200℃以下であればよいが、再結晶後の冷却又は洗浄処理は、45～10℃、好ましくは25～0℃で行うことが好ましい。

また結晶分離工程で得られた結晶を前記溶剤により再結晶度を下すは洗浄して高純度の26-ジメチルナフタレンを得た後の溶剤可溶分は、溶剤を留去後残渣を結晶分離工程の原料に良すか、又は異性化反応の原料として用いることが出来る。

本発明方法によれば、純度98%以上の26-ジメチルナフタレンを容易に得る事が可能である。

イソーベンタン、ヨーベンタン、イソベキサン、ヨーメチルベンタン、22-ジメチルブタン、ヨーヘブタン、イソヘブタン、ヨーメチルヘキサン、22-ジメチルベンタン、ヨーオクタン、イソオクタン、ヨーノナン、ヨーデカン等があり炭素数5～10の脂環族炭化水素としては、例えばシクロベンタン、シクロヘキサン、メチルシクロベンタン、ジメチルシクロベンタン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、デカリン等がある。

前記溶剤の使用量は26-ジメチルナフタレンを主たる成分とする結晶に対して、重量にして10倍量～50倍量好ましくは、1倍量～5倍量である。

本発明方法における前記溶剤による結晶の処理は、(1)前記溶剤中に結晶をスラリー状として混入し洗浄処理しても良く、また(2)加熱して一度ジメチルナフタレン類を溶剤中に溶解した後却する再結晶処理を行なつても良い。これらの方法の内でも特に(2)の再結晶処理が結晶性ジメ

- 8 -

以下実施例を挙げて本発明について詳述する。実施例中の「部」、「当」は「重量部」、「重量当」である。

実施例 1

シリカーアルミナ触媒 用い 290℃ で 1.5-ジメチルナフタレンの異性化により得られた下記組成、即ち

メチルナフタレン	4 モル%
2,6-ジメチルナフタレン	4.0 モル%
1,6-ジメチルナフタレン	4.2 モル%
1,5-ジメチルナフタレン	1.1 モル%
トリメチルナフタレン	3 モル%

の混合ナフタレン類 100 部を 290℃ により 30 分まで冷却し、析出していくる結晶を高真空下で吸引戸別した。結晶上部から 2.07/cm² の圧力をかけつつ全く液体が落下しなくなるまで吸引して得られた結晶は 43 部である。この結晶をガスクロマトグラフで分析したところ、次のような組成

2,6-ジメチルナフタレン	8.2 モル%
1,6-ジメチルナフタレン	1.4 モル%
1,5-ジメチルナフタレン	3 モル%
モノメチルナフタレン	1 モル%

- 11 -

実施例 4

実施例 1 の方法に従いて冷却分離時の温度のみが異なり、混合物組成、分離操作、溶剤処理条件等は全て実施例 1 と同一の条件下で分離を行なつた。

分離温度	-5℃
冷却分離結晶量	55 部
組成	
2,6-ジメチルナフタレン	7.0 モル%
1,6-ジメチルナフタレン	1.5 モル%
1,5-ジメチルナフタレン	1.5 モル%
モノメチルナフタレン	1 モル%
トリメチルナフタレン	1 モル%
冷却分離結晶量	35 部
組成	
2,6-ジメチルナフタレン	9.5 モル%
1,6-ジメチルナフタレン	1 モル%
1,5-ジメチルナフタレン	4 モル%

実施例 5 ~ 7

2,6-ジメチルナフタレン	4.0 モル%
1,6-ジメチルナフタレン	4.1 モル%
1,5-ジメチルナフタレン	5 モル%
1,3-ジメチルナフタレン	5 モル%
2,7-ジメチルナフタレン	5 モル%
メチルナフタレン	5 モル%
トリメチルナフタレン	2 モル%

- 13 -

特開昭48-22449 (4)

を有していた。

この結晶を 86 部のローヘキサンに 6.0 ℃ で溶解させ、5 ℃ まで冷却し、析出した結晶を戸別した。戸別して得られた結晶は 32 部で、その組成は次に示す通りであつた。

2,6-ジメチルナフタレン	9.8 モル%
1,6-ジメチルナフタレン	0.9 モル%
1,5-ジメチルナフタレン	0.4 モル%

実施例 2

実施例 1 においてローヘキサンの代りにシクロヘキサン及びデカリソ用いる以外は、実施例 1 と全く同様に行なつた結果、次のような組成の結晶を得た。

溶 剤	シクロヘキサン	デカリソ
得られた結晶	32 部	32 部
組成		
2,6-ジメチルナフタレン	9.0 モル%	9.5 モル%
1,6-ジメチルナフタレン	1.0 モル%	1.0 モル%
1,5-ジメチルナフタレン	1.0 モル%	1.0 モル%
モノメチルナフタレン	1.0 モル% 以下	0.5 モル%

- 12 -

の組成をもつた混合ナフタレン類 20 部を室温まで冷却し、吸引戸別して結晶 5 部を得た。

この結晶の組成は、下記の通りであつた。

2,6-ジメチルナフタレン	7.5 モル%
1,6-ジメチルナフタレン	1.5 モル%
1,5-ジメチルナフタレン	9 モル%
メチルナフタレン	1 モル%
トリメチルナフタレン	1 モル% 以下

この結晶 4 部に、ローヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリソをそれぞれ 5 部加え、その沸点で加熱し、次に 10 ~ 20 ℃ に冷却して析出していくる結晶を戸別した。

実施例	溶 剤	得られた結晶 (2,6-ジメチルナフタレンとして)	純 度
5	ローヘキサン	5.6	9.7
6	メチルシクロヘキサン	2.6	9.6
7	デカリソ	2.7	9.6

得られた結晶を、再度同一溶剤セナフタレン類に対して同量並用いて処理すると、処理收率 80 ~ 90 % で 2,6-ジメチルナフタレンを 9.8 % 以上の純度で得ることができた。

- 400 -

- 14 -

比較例 1

2,6-ジメチルナフタレン 2.0 セルラ
1,6-ジメチルナフタレン 4.7 セルラ
1,5-ジメチルナフタレン 3.1 セルラ
である場合ナフタレン 10.0 部を 5 部まで増加し、5.5 部の結晶を得到した。

その組成は

2,6-ジメチルナフタレン 3.7 セルラ
1,6-ジメチルナフタレン 1.5 セルラ
1,5-ジメチルナフタレン 4.0 セルラ

であつた。

これは 7.0 部のローヘキサンを用いて実施例 1 と同様に再結晶したが得られた結晶は 1.6 部で組成は

2,6-ジメチルナフタレン 7.0 セルラ
1,6-ジメチルナフタレン 2 セルラ
1,5-ジメチルナフタレン 2.8 セルラ

であつた。

特許出願人 富士人株式会社

代理人弁理士 仲 葵 弘 藤

- 16 -



手続補正書

昭和 46 年 9 月 14 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭 46- 56267 号

2. 発明の名称

2,6-ジメチルナフタレンの精製方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区梅田 1 番地
(300) 富士人株式会社



4. 代理人

東京都千代田区内幸町 2 丁目 1 番 1 号
(飯野ビル)
富士人株式会社内
(6573) 仲 葵 弘 藤
通話番号 (03) 4461 高山 男



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- 1 -

公報記載外の発明

イタリアン オーブ	山口県岩国市尾津町 1TB280 1	柳	柳	柳
山口県岩国市尾津町 1TB280 6	山	山	山	山
山口県岩国市山手町 2TE 90 2	山	山	山	山
山口県岩国市尾津町 1TB280 7	山	山	山	山
山口県岩国市山手町 3TB 1040	山	山	山	山

(1) 明細書第 14 頁に

実施例	溶 剤	得られた結晶 (部)	純 度 (2,6-ジメチル ナフタレンとして %)
5	ローヘキサン	4.6	97
6	メチルシクロヘキサン	2.8	96
7	デカリン	2.7	96

とするを、次のように訂正する。

「
結晶の分析結果を第 2 表に示した。

第 2 表

実施例	溶 剤	得られた結晶 (部)	純 度 (2,6-ジメチル ナフタレンとして %)
5	ローヘキサン	2.6	97
6	メチルシクロヘキサン	2.8	96
7	デカリン	2.7	96

以上